

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日
Date of Application:

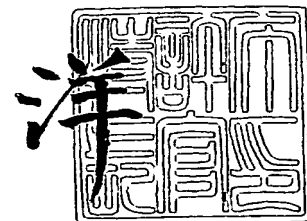
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 0 6 7 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 3 0 6 7 5]

出 願 人 住 友 精 化 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 H15-0015
【提出日】 平成15年12月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 2/32
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社機能樹脂研
 究所内
 【氏名】 仁本 新一
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社機能樹脂研
 究所内
 【氏名】 川北 知紀
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社機能樹脂研
 究所内
 【氏名】 縄田 康博
【特許出願人】
 【識別番号】 000195661
 【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
 【氏名又は名称】 住友精化株式会社
 【代表者】 園田 隆一
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 059123
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造するに際し、逆相懸濁重合を 2 段以上の多段で行う吸水性樹脂の製造方法であって、2 段目以降の少なくとも 1 つの段階においてリン化合物を添加して重合反応を行うことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 2】

リン化合物が、亜リン酸化合物、リン酸化合物または次亜リン酸化合物である請求項 1 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 3】

リン化合物の量が、リン化合物を添加して重合反応を行う段階で、当該重合反応に使用する水溶性エチレン性不飽和単量体 1 モルに対して 0.00001～0.05 モルである請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】吸水性樹脂の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸水性樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料等に好適に使用しうる吸水性樹脂の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、吸水性樹脂は、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料、ケーブル用止水材等の工業材料に幅広く用いられている。吸水性樹脂としては、例えば、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ポリアクリル酸部分中和物等が知られている。

【0003】

近年、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料においては、使用時の快適性の観点から、吸収体を薄型化にする傾向にある。吸収体を薄型化にする際には、吸収体中の吸水性樹脂の比率が増加するため、体液等を吸収した際に吸水性樹脂同士がゲルブロッキングを起こしやすくなる。したがって、吸水性樹脂同士のゲルブロッキングを抑制するために、吸水性樹脂の加圧下での吸水量が高いことが要求されている。しかしながら、加圧下での吸水量を高くするためには一般に吸水性樹脂の架橋密度を上げる必要があり、その結果吸水性樹脂の保水量が低下するといった問題がある。一方で、体液等の漏れを防止するために吸収速度が早い吸水性樹脂が求められている。また、衛生材料を長時間使用した場合に、快適さを維持させるために溶解分の少ない吸水性樹脂が求められている。

【0004】

衛生材料に用いられる吸水性樹脂の製造方法としては、特定の高分子保護コロイドおよび界面活性剤を特定量用いて逆相懸濁重合を行う方法（特許文献1参照）、逆相懸濁重合を2段以上の多段で行う方法（特許文献2参照）、 β -1, 3-グルカン類の共存下に、逆相懸濁重合して吸水性樹脂を得、さらに得られた吸水性樹脂に架橋剤を添加することにより架橋反応を行う方法（特許文献3参照）、重合開始剤の過硫酸塩を特定量用いて逆相懸濁重合を行う方法（特許文献4参照）、亜リン酸および/またはその塩の存在下で水溶液重合させて吸水性樹脂前駆体を得た後、該吸水性樹脂前駆体と表面架橋剤を混合して加熱する方法（特許文献5参照）等が知られている。しかしながら、これらの吸水性樹脂は、保水量、加圧下での吸水量が高い、吸水速度が早いおよび溶解分が少ないといった性能のすべてを十分満足するものではなく未だ改良の余地がある。

【0005】

【特許文献1】特開平6-345819号公報

【特許文献2】特開平3-227301号公報

【特許文献3】特開平8-120013号公報

【特許文献4】特開平6-287233号公報

【特許文献5】特開平9-124710号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、保水量、加圧下での吸水量が高く、吸水速度が早く、かつ溶解分が少ない衛生材料に好適に使用できる吸水性樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、本発明は、水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造するに際し、逆相懸濁重合を2段以上の多段で行う吸水性樹脂の製造方法であって、2段目以降の少なくとも1つの段階においてリン化合物を添加して重合反応を行うこと

を特徴とする吸水性樹脂の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によると、保水量、加圧下での吸水量が高く、吸水速度が早く、かつ溶解分が少ない吸水性樹脂を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の製造方法においては、まず、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液、界面活性剤および／または高分子保護コロイド、水溶性ラジカル重合開始剤および炭化水素系溶媒を混合し、攪拌下で加熱し、油中水系において、1段目の逆相懸濁重合反応を行う。

【0010】

本発明に用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸〔「(メタ)アクリ」とは「アクリ」および「メタクリ」を意味する。以下同じ〕、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはそのアルカリ金属塩；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のノニオン性不飽和単量体；ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有不飽和単量体またはその四級化物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。なお、アルカリ金属塩におけるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。

【0011】

前記水溶性エチレン性不飽和単量体のうち好ましいものとしては、工業的に入手が容易である観点から、(メタ)アクリル酸またはそのアルカリ金属塩、アクリルアミド、メタクリルアミドおよびN,N-ジメチルアクリルアミドが挙げられる。さらに好ましいものとしては、経済的な観点から、(メタ)アクリル酸またはそのアルカリ金属塩が挙げられる。

【0012】

前記水溶性エチレン性不飽和単量体は、通常、水溶液として用いることができる。水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液における水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度は、15重量%～飽和濃度であることが好ましい。

【0013】

前記水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液は、用いられる水溶性エチレン性単量体が酸基を含む場合、その酸基をアルカリ金属によって中和してもよい。前記アルカリ金属による中和度は、得られる吸水性樹脂の浸透圧を高くし、吸水速度を早め、余剰のアルカリ金属の存在により安全性等に問題が生じないようにする観点から、中和前の水溶性エチレン性不飽和単量体の酸基の10～100モル%であることが好ましい。前記アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等を挙げることができる。これらの中では、ナトリウムおよびカリウムが好ましく、ナトリウムがさらに好ましい。

【0014】

本発明に用いられる界面活性剤としては、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のノニオン系界面活性剤；脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルメチルタウリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤等が挙げられる。これらの中では、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルおよびショ糖脂肪酸エステルが好ましい。

【0015】

本発明に用いられる高分子保護コロイドとしては、例えば、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン化ポリブタジエン、無水マレイン化EPDM(エチレン/プロピレン/ジエ

ン／ターポリマー) 等が挙げられる。

【0016】

界面活性剤および／または高分子保護コロイドの量は、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液100重量部に対して0.1～5重量部が好ましく、0.2～3重量部がより好ましい。

【0017】

前記水溶性ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩；tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物；過酸化水素；2,2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)二塩酸塩等のアゾ化合物等が挙げられる。また、水溶性ラジカル重合開始剤と亜硫酸塩等と併用してレドックス系重合開始剤として用いることができる。これらの中では、入手が容易で保存安定性が良好である観点から、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酸化ベンゾイルおよび2,2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)二塩酸塩が好ましい。

【0018】

前記水溶性ラジカル重合開始剤の量は、重合反応の時間を短縮し、急激な重合反応を防ぐ観点から、通常水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して0.00005～0.01モルが好ましい。

【0019】

前記炭化水素系溶媒としては、例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらの中では、工業的に入手が容易で、品質が安定し、かつ安価である観点から、n-ヘキサン、n-ヘプタンおよびシクロヘキサンが好ましい。

【0020】

前記炭化水素系溶媒の量は、重合熱を除去し、重合温度を制御しやすい観点から、通常水溶性エチレン性不飽和単量体100重量部に対して50～600重量部が好ましく、80～550重量部がより好ましい。

【0021】

本発明においては、前記重合反応を架橋剤の存在下に行うことが好ましい。架橋剤としては、例えば、(ポリ)エチレングリコール〔「(ポリ)」とは「ポリ」の接頭語がある場合と無い場合を意味する。以下同じ〕、(ポリ)プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、(ポリ)グリセリン等のジオール、トリオールまたはポリオール類；前記ジオール、トリオールまたはポリオール類と(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和酸とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類；N,N-メチレンビスアクリルアミド等のビスアクリルアミド類；ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるジオール、トリオールまたはポリオール類；トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステル類；アリル化澱粉、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、N,N',N''-トリアリルイソシアネート、ジビニルベンゼン等の重合性不飽和基を2個以上有する化合物；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル化合物；エピクロロヒドリン、エピプロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のエピハロヒドリン化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物等の反応性官能基を2個以上有する化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-ブチル-3-オキセタンエタノール等のオキセタン化合物等が挙げら

れる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0022】

前記架橋剤の量は、得られる重合体が適度な架橋によって水溶性が抑制されることにより、十分な吸水性を示すようにするために、前記水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して、0.000001～0.001モルであることが好ましい。

【0023】

前記重合反応の反応温度は、使用するラジカル重合開始剤によって異なるが、重合を迅速に進行させ、重合時間が短くすることにより、経済性を高めるとともに、容易に重合熱を除去して円滑に反応を行う観点から、20～110℃が好ましく、40～80℃がより好ましい。反応時間は、通常、0.5～4時間である。

【0024】

かくして、1段目の逆相懸濁重合が行われる。次に、得られた反応混合物は、2段目以降の逆相懸濁重合に供される。なお、本発明においては、逆相懸濁重合は、2段以上の多段で行われるが、その段数は、生産性を高める観点から、2～3段であることが好ましい。

【0025】

本発明の最大の特徴は、2段目以降の少なくとも1つの段階の逆相懸濁重合をリン化合物を添加して行う点にある。かかる逆相懸濁重合をリン化合物を添加して行う方法には、特に限定がない。2段目以降の逆相懸濁重合を行う方法の一例として、1段目の重合反応液に水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液を添加して混合し、1段目と同様の方法で2段目以降の逆相懸濁重合を行う方法が挙げられる。

【0026】

その際、リン化合物は、所定量を、2段目以降の反応溶液に添加する水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液に添加してもよく、あるいは1段目以降の重合反応終了後の冷却された反応混合物に添加してもよい。

【0027】

本発明で用いられるリン化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、亜リン酸あるいは亜リン酸二ナトリウム、亜リン酸二カリウム、亜リン酸二アンモニウム等の亜リン酸の正塩、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素カリウム、亜リン酸水素アンモニウム等の亜リン酸の酸性塩等の亜リン酸化合物；リン酸あるいはリン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム等のリン酸の正塩、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二アンモニウム等のリン酸の酸性塩等のリン酸化合物；次亜リン酸あるいは次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸アンモニウム等の次亜リン酸塩等の次亜リン酸化合物；ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸およびそれらの塩；リン酸トリメチル、ニトリロトリメチレントリホスホン酸等が挙げられる。これらは、それぞれ単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。また、水和物を用いてもよい。リン化合物の中では、添加する効果が高い観点から、亜リン酸化合物、リン酸化合物および次亜リン酸化合物が好ましく、とりわけ、亜リン酸二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウムおよび次亜リン酸ナトリウムがより好ましい。

【0028】

前記リン化合物の量は、2段目以降の重合反応においてリン化合物を添加して重合反応を行う段階で、当該重合反応に使用する水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して、0.00001～0.05モル、好ましくは0.00005～0.02モル、さらに好ましくは0.0001～0.01モルである。リン化合物の添加量が水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して0.00001モル未満の場合、リン化合物を添加する効果が十分に得られず、また、0.05モルを超える場合、重合速度が遅くなったり、溶解分が多くなるので、好ましくない。

【0029】

本発明においては、前記方法により得られた吸水性樹脂と、カルボキシル基と反応性を

有する官能基を2個以上含有する後架橋剤とを反応させて後架橋処理を行うことが好ましい。

【0030】

後架橋剤としては、吸水性樹脂のカルボキシル基と反応し得るものであればよく、例えば、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、(ポリ)グリセリン等のジオール、トリオールまたはポリオール類；前記ジオール、トリオールまたはポリオール類；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル化合物；エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリン化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物等の反応性官能基を2個以上有する化合物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0031】

後架橋剤の量は、後架橋剤の種類により異なるが、通常、重合に使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の総量1モルに対して、0.00001~0.01モル、好ましくは0.00005~0.005モル、さらに好ましくは、0.0001~0.002モルである。後架橋剤の使用量が0.00001モルより少ない場合、吸水性樹脂の架橋密度を十分に高めることができなくなる傾向があり、0.01モルを超える場合、架橋剤量が過剰となるため、未反応の架橋剤が残存する傾向がある。

【0032】

後架橋剤の添加時期は、すべての単量体の重合反応終了後であればよく、特に限定されない。

【0033】

吸水性樹脂と後架橋剤との混合は、水の存在下で行うことが好ましい。吸水性樹脂と後架橋剤とを混合する際の水の量は、吸水性樹脂の種類、その粒度や含水率によって異なるが、通常、重合に使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対して、5~300重量部、好ましくは10~100重量部、さらに好ましくは10~50重量部である。重合に使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対する水の量が5重量部未満の場合、架橋反応が進行しにくくなる傾向があり、300重量部を超える場合、乾燥時間が長くなり、経済的でなくなる傾向がある。なお、本発明における水の量とは、重合反応の際に含まれる水と後架橋剤を添加する際に必要に応じて用いられる水の合計量を意味する。

【0034】

後架橋処理が終了した後は、水および炭化水素系溶媒を蒸留により留去することにより、吸水性樹脂の乾燥品を得ることができる。

【実施例】

【0035】

以下、実施例および比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0036】

実施例1

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000mL容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタン340g、ショ糖脂肪酸エステル(三菱化学株式会社の商品名:S-370)0.92gを加え、分散、昇温して溶解後、55℃まで冷却した。

【0037】

これとは別に、500mL容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液92g(1.02モル)を加えた。これに、外部から冷却しつつ、30重量%水酸化ナトリウム水

溶液 102.2 g (0.77 モル) を滴下して、アクリル酸の 75 モル% を中和した。さらに、水 50.2 g、過硫酸カリウム 0.11 g (0.00041 モル) およびエチレングリコールジグリシジルエーテル 8.3 mg (0.000047 モル) を添加し、1 段目重合用の単量体水溶液を調製した。

【0038】

この 1 段目重合用の単量体水溶液を、前記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を 70℃ に保持して、重合反応を 1 時間行った後、重合スラリー液を室温まで冷却した。

【0039】

別の 500 mL 容の三角フラスコに、80 重量% アクリル酸水溶液 119.1 g (1.32 モル) を加え、冷却しつつ 30 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 132.2 g (0.99 モル) を滴下して、アクリル酸の 75 モル% を中和し、さらに水 27.4 g、過硫酸カリウム 0.14 g (0.00052 モル) および亜リン酸二ナトリウム・五水和物 0.54 g (0.0025 モル) を添加し、2 段目重合用の単量体水溶液を調製し、氷水浴内で冷却した。

【0040】

この 2 段目重合用の単量体水溶液を、前記重合スラリー液に全量添加した後、再び系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を 70℃ に保持して、2 段目の重合反応を 2 時間行った。重合終了後、120℃ の油浴で加熱し、共沸蒸留により水のみを 261 g 系外に留去した。この時の反応系内の水の残存量は 56 g であった。

【0041】

次いで、2 重量% エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液 7.81 g (0.00090 モル) を添加、混合して後架橋処理を行い、さらに水分および n-ヘプタンを蒸留により留去して乾燥し、中位粒子径が 380 μm の吸水性樹脂 223.1 g を得た。

【0042】**実施例 2**

実施例 1 において、亜リン酸二ナトリウム・五水和物の量を 0.36 g (0.0017 モル) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、中位粒子径が 370 μm の吸水性樹脂 222.5 g を得た。

【0043】**実施例 3**

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた 1000 mL 容の五つ口円筒型丸底フラスコに n-ヘプタン 340 g、ショ糖脂肪酸エステル (三菱化学株式会社の商品名: S-370) 0.92 g を加え、分散、昇温して溶解後、55℃ まで冷却した。

【0044】

これとは別に、500 mL 容の三角フラスコに、80 重量% アクリル酸水溶液 92 g (1.02 モル) を加えた。これに、外部から冷却しつつ、30 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 102.2 g (0.77 モル) を滴下して、アクリル酸の 75 モル% を中和した。さらに、水 50.2 g、過硫酸カリウム 0.11 g (0.00041 モル) およびエチレングリコールジグリシジルエーテル 8.3 mg (0.000047 モル) を添加し、1 段目重合用の単量体水溶液を調製した。

【0045】

この 1 段目重合用の単量体水溶液を、前記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を 70℃ に保持して、重合反応を 1 時間行った後、重合スラリー液を室温まで冷却した。

【0046】

別の 500 mL 容の三角フラスコに、80 重量% アクリル酸水溶液 119.1 g (1.32 モル) を加え、冷却しつつ 30 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 132.2 g (0.99 モル) を滴下して、アクリル酸の 75 モル% を中和し、さらに水 27.4 g、過硫酸カ

リウム 0.14 g (0.00052 モル) および亜リン酸二ナトリウム・五水和物 0.77 g (0.0036 モル) を添加し、2 段目重合用の単量体水溶液を調製し、氷水浴内で冷却した。

【0047】

この 2 段目重合用の単量体水溶液を、前記重合スラリー液に全量添加した後、再び系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を 70℃ に保持して、2 段目の重合反応を 2 時間行った。重合終了後、120℃ の油浴で加熱し、共沸蒸留により水のみを 257 g 系外に留去した。この時の反応系内の水の残存量は 61 g であった。

【0048】

次いで、2 重量% エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液 7.81 g (0.0090 モル) を添加、混合して後架橋処理を行い、さらに水分および n-ヘプタンを蒸留により留去して乾燥し、中位粒子径が 370 μm の吸水性樹脂 224.5 g を得た。

【0049】

実施例 4

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた 1000 mL 容の五つ口円筒型丸底フラスコに n-ヘプタン 340 g、ショ糖脂肪酸エステル（三菱化学株式会社の商品名：S-370）0.92 g を加え、分散、昇温して溶解後、55℃ まで冷却した。

【0050】

これとは別に、500 mL 容の三角フラスコに、80 重量% アクリル酸水溶液 92 g (1.02 モル) を加えた。これに、外部から冷却しつつ、30 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 102.2 g (0.76 モル) を滴下して、アクリル酸の 75 モル% を中和した。さらに、水 50.2 g、過硫酸カリウム 0.11 g (0.00041 モル) およびエチレングリコールジグリシジルエーテル 8.3 mg (0.000048 モル) を添加し、1 段目重合用の単量体水溶液を調製した。

【0051】

この 1 段目重合用の単量体水溶液を、前記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を 70℃ に保持して、重合反応を 1 時間行った後、重合スラリー液を室温まで冷却した。

【0052】

別の 500 mL 容の三角フラスコに、80 重量% アクリル酸水溶液 119.1 g (1.32 モル) を加え、冷却しつつ 30 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 132.2 g (0.99 モル) を滴下して、アクリル酸の 75 モル% を中和し、さらに水 27.4 g、過硫酸カリウム 0.14 g (0.00052 モル)、エチレングリコールジグリシジルエーテル 10.7 mg (0.000062 モル) および亜リン酸二ナトリウム・五水和物 0.54 g (0.0025 モル) を添加し、2 段目重合用の単量体水溶液を調製し、氷水浴内で冷却した。

【0053】

この 2 段目重合用の単量体水溶液を、前記重合スラリー液に全量添加した後、再び系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を 70℃ に保持して、2 段目の重合反応を 2 時間行った。重合終了後、120℃ の油浴で加熱し、共沸蒸留により水のみを 263 g 系外に留去した。この時の反応系内の水の残存量は 54 g であった。

【0054】

次いで、2 重量% エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液 7.81 g (0.0090 モル) を添加、混合して後架橋処理を行い、さらに水分および n-ヘプタンを蒸留により留去して乾燥し、中位粒子径が 382 μm の吸水性樹脂 222.5 g を得た。

【0055】

実施例 5

実施例 1 において、亜リン酸二ナトリウム・五水和物 0.54 g (0.0025 モル) に代えてリン酸二水素ナトリウム・二水和物 1.19 g (0.0076 モル) を用いた以

外は、実施例 1 と同様にして、中位粒子径が $385\ \mu\text{m}$ の吸水性樹脂 221.7 g を得た。

【0056】

実施例 6

実施例 1 において、亜リン酸二ナトリウム・五水和物 0.54 g (0.0025 モル) に代えて次亜リン酸ナトリウム・一水和物 0.018 g (0.00017 モル) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、中位粒子径が $375\ \mu\text{m}$ の吸水性樹脂 221.8 g を得た。

【0057】

比較例 1

実施例 1 において亜リン酸二ナトリウム・五水和物を用いない以外は、実施例 1 と同様にして、中位粒子径 $380\ \mu\text{m}$ の吸水性樹脂 220.9 g を得た。

【0058】

比較例 2

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた 1000 mL 容の五つ口円筒型丸底フラスコに n-ヘプタン 340 g、ショ糖脂肪酸エステル (三菱化学株式会社の商品名: S-370) 0.92 g を加え、分散、昇温して溶解後、 55°C まで冷却した。

【0059】

これとは別に、500 mL 容の三角フラスコに、80 重量% アクリル酸水溶液 92 g (1.02 モル) を加えた。これに、外部から冷却しつつ、30 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 102.2 g (0.76 モル) を滴下して、アクリル酸の 75 モル% を中和した。さらに、水 50.2 g、過硫酸カリウム 0.11 g (0.00041 モル)、エチレングリコールジグリシジルエーテル 8.3 mg (0.000048 モル) および亜リン酸二ナトリウム・五水和物 0.41 g (0.0019 モル) を添加し、1 段目重合用の単量体水溶液を調製した。

【0060】

この 1 段目重合用の単量体水溶液を、前記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を 70°C に保持して、重合反応を 1 時間行った後、重合スラリー液を室温まで冷却した。

【0061】

別の 500 mL 容の三角フラスコに、80 重量% アクリル酸水溶液 119.1 g (1.32 モル) を加え、冷却しつつ 30 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 132.2 g (0.99 モル) を滴下して、アクリル酸の 75 モル% を中和し、さらに水 27.4 g および過硫酸カリウム 0.14 g (0.00052 モル) を添加し、2 段目重合用の単量体水溶液を調製し、氷水浴内で冷却した。

【0062】

この 2 段目重合用の単量体水溶液を、前記重合スラリー液に全量添加した後、再び系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を 70°C に保持して、2 段目の重合反応を 2 時間行った。重合終了後、 120°C の油浴で加熱し、共沸蒸留により水のみを 257 g 系外に留去した。この時の反応系内の水の残存量は 61 g であった。

【0063】

次いで、2 重量% エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液 7.81 g (0.00090 モル) を添加、混合した後架橋処理を行い、さらに水分および n-ヘプタンを蒸留により留去して乾燥し、中位粒子径が $380\ \mu\text{m}$ の吸水性樹脂 223.5 g を得た。

【0064】

前記各実施例および各比較例で得られた吸水性樹脂の評価を以下の方法により行った。その結果を表 1 に示す。

【0065】

(1) 生理食塩水の保水量

吸水性樹脂 2.0 g を、綿袋（メンブロード 60 番、横 100 mm × 縦 200 mm）中に計り取り、500 mL 容のピーカー中に入れ、吸水性樹脂のママコが発生しないように、生理食塩水 500 g を一度に注ぎ込んだ。綿袋の上部を輪ゴムで縛り、1 時間放置して、吸水性樹脂を十分に膨潤させた。遠心力 167 G になるよう設定した脱水機（国産遠心機株式会社製、品番：H-122）を用いて綿袋を 1 分間脱水して、脱水後の膨潤ゲルを含んだ綿袋の重量 W_a (g) を測定した。吸水性樹脂を添加せずに同様の操作を行い、綿袋の湿潤時空重量 W_b (g) を測定し、以下の式から保水量を算出した。

生理食塩水の保水量 (g/g) = $[W_a - W_b]$ (g) / 吸水性樹脂の重量 (g)

【0066】

(2) 加圧下での生理食塩水の吸水量 (20.0 g/cm²)

吸水性樹脂の 20.0 g/cm² の加圧下での生理食塩水の吸水量は、図 1 に示す測定装置 X を用いて行った。

【0067】

図 1 に示した測定装置 X は、天秤 1 と、この天秤 1 上に置かれたボトル 2 と、空気吸入管 3 と、導管 4 と、ガラスフィルタ 5 と、このガラスフィルタ 5 上に置かれた測定部 6 とからなる。

【0068】

天秤 1 は、コンピュータ 7 に連結され、秒単位また分単位でその重量変化を記録できるようになっている。ボトル 2 は、その内部に生理食塩水を保持するものであり、その頂部の開口部に空気吸入管 3 が入れられている一方、胴体部に導管 4 が取り付けられている。空気吸入管 3 の下端部は、生理食塩水 8 中に没している。ガラスフィルタ 5 の直径は、25 mm である。ガラスフィルタ 5 としては、相互理化学ガラス研究所のガラスフィルタ No. 1 (孔径 100 ~ 160 μm) を用いた。

【0069】

ボトル 2 およびガラスフィルタ 5 は、導管 4 によって互いに連通されている。また、ガラスフィルタ 5 は、空気吸入管 3 の下端に対して僅かに高い位置に固定されている。測定部 6 は、円筒 60 と、この円筒 60 の底部に貼着されたナイロンメッシュ 61 と、重り 62 とを有している。円筒 60 の内径は、2 cm である。ナイロンメッシュ 61 は、200 メッシュ（目の大きさ 75 μm）に形成されている。そして、ナイロンメッシュ 61 上に所定量の吸水性樹脂 9 が均一に撒布されるようになっている。重り 62 は、吸水性樹脂 9 上に置かれ、吸水性樹脂 9 に対して 62.8 g の荷重を均一に加えることができるようになっている。

【0070】

このような構成の測定装置 X では、まずボトル 2 に所定量の生理食塩水および空気吸入管 3 を入れて測定の準備を行う。次に、円筒 60 のナイロンメッシュ 61 上に 0.10 g の吸水性樹脂 9 を均一に撒布し、この吸水性樹脂 9 上に重り 62 を置く。測定部 6 は、その中心部がガラスフィルタ 5 の中心部に一致するようにしてガラスフィルタ 5 上に置く。

【0071】

一方、電子天秤 1 に連結されているコンピュータ 7 を起動し、吸水し始めた時点から継続的に、ボトル 2 内の生理食塩水の減少重量（吸水性樹脂 9 が吸水した生理食塩水の重量） W_c (g) を、天秤 1 から得られる値に基づいて、分単位好ましくは秒単位にてコンピュータ 7 に記録する。吸水開始から 60 分後における吸水性樹脂 9 の加圧下での生理食塩水の吸水量は、60 分後の重量 W_c (g) を吸水性樹脂 9 の重量 (0.10 g) で除することにより得られる。

【0072】

(3) 加圧下での生理食塩水の吸水量 (40 g/cm²)

吸水性樹脂の 40.0 g/cm² の加圧下での生理食塩水の吸水量は、前記 (3) の測定方法において、重り 62 を 62.8 g から 125.6 g に変更した以外は、前記 (3) と同様の測定を行ない、40 g/cm² の加圧下での生理食塩水の吸水量を求めた。

【0073】

(4) 吸水速度

100 mL 容のビーカーに、23～26℃の範囲に調整された生理食塩水 50 ± 0.0 g を量り取り、マグネチックスターラーバー (8 mm $\phi \times 30$ mm のリング無し) を投入し、マグネチックスターラー (iuchi 社製: HS-30D) の上に配置した。引き続きマグネチックスターラーバーを 600 rpm で回転するように調整し、さらに、マグネチックスターラーバーの回転により生ずる渦の底部は、マグネチックスターラーバーの上部近くになるように調整した。

【0074】

次に、吸水性樹脂を JIS-Z8801-1982 対応の標準ふるい 2 種 (目開き $500 \mu\text{m}$ 、 $300 \mu\text{m}$) で分級、粒度調整 ($500 \mu\text{m}$ 以下、 $300 \mu\text{m}$ 以上) したものの 1.0 ± 0.002 g を、ビーカー中の渦中央とビーカー側面の間に素早く流し込み、流し込んだ時点から渦が収束した時点までの時間 (秒) を、ストップウォッチを用いて測定し、吸水速度とした。

【0075】

(5) 溶解分

500 mL 容のビーカーに、生理食塩水 500 ± 0.1 g を量り取り、マグネチックスターラーバー (8 mm $\phi \times 30$ mm のリング無し) を投入し、マグネチックスターラー (iuchi 社製: HS-30D) の上に配置した。引き続きマグネチックスターラーバーを 600 rpm で回転するように調整し、さらに、マグネチックスターラーバーの回転により生ずる渦の底部は、マグネチックスターラーバーの上部近くになるように調整した。

【0076】

次に、吸水性樹脂を JIS-Z8801-1982 対応の標準ふるい 2 種 (目開き $500 \mu\text{m}$ 、 $300 \mu\text{m}$) で分級、粒度調整 ($500 \mu\text{m}$ 以下、 $300 \mu\text{m}$ 以上) したものの 2.0 ± 0.002 g を、ビーカー中の渦中央とビーカー側面の間に素早く流し込み分散させ、3 時間攪拌した。3 時間攪拌後の吸水性樹脂分散水を、標準ふるい (目開き $75 \mu\text{m}$) でろ過し、得られたろ液をさらに桐山式ロート (ろ紙 No. 6) を用い吸引ろ過した。

【0077】

得られたろ液を恒量化した 100 mL 容のビーカーに 80 ± 0.1 g 量りとり 140°C の熱風乾燥機 (ADVANTEC 社製) で恒量になるまで乾燥させ、ろ液固形分の重量 W_d (g) を測定した。

【0078】

一方、吸水性樹脂を用いずに上記操作と同様に行ない、ろ液固形分の重量 W_e (g) を測定して、次式より溶解分を算出した。

$$\text{溶解分 (重量\%)} = [(W_d - W_e) \times (500/80)] / 2 \times 100$$

【0079】

【表 1】

	生理食塩水の保水量 (g/g)	加圧下での生理食塩水の吸水量 (g/g)		吸水速度 (秒)	溶解分 (重量%)
		20.0 g/cm ²	40.0 g/cm ²		
実施例 1	4.7	3.7	2.3	4.1	1.6
実施例 2	4.4	3.8	2.5	3.8	1.5
実施例 3	4.8	3.7	2.2	3.6	2.0
実施例 4	4.3	3.7	2.4	3.9	1.7
実施例 5	4.6	3.6	2.3	4.1	1.8
実施例 6	4.7	3.8	2.2	3.9	1.9
比較例 1	3.9	3.1	1.7	4.7	2.1
比較例 2	4.6	3.6	2.3	7.0	3.5

【0080】

表 1 より、各実施例で得られた吸水性樹脂は、生理食塩水の保水量、加圧下での生理食塩水の吸水量が高く、吸水速度が早く、かつ溶解分が少ないことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図1】図1は、加圧下での生理食塩水の吸水量を測定する際に用いられた測定装置Xの概略説明図である。

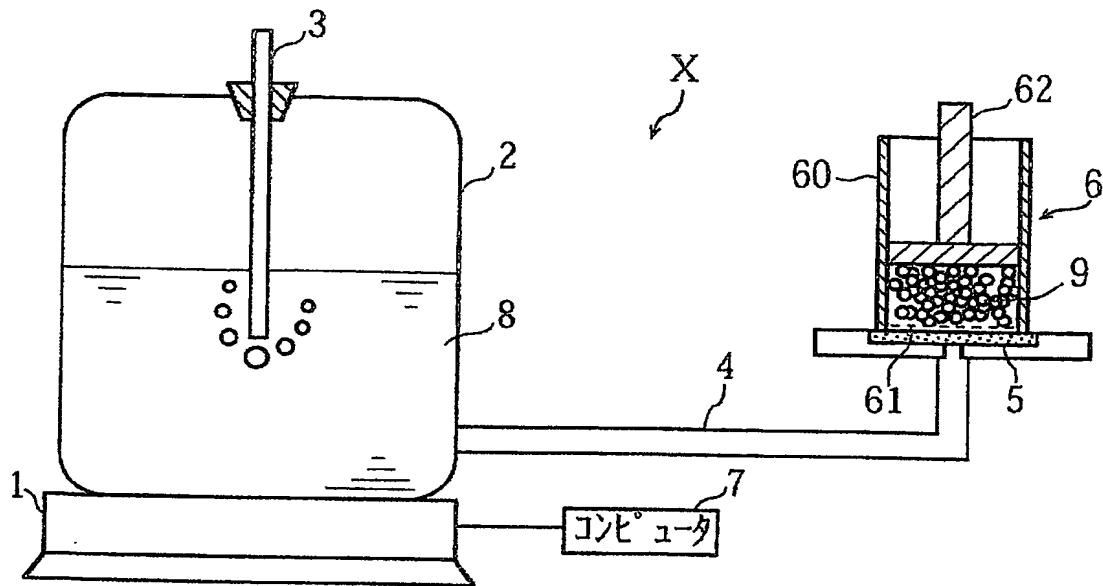
【符号の説明】

【0082】

- X 測定装置
- 1 天秤
- 2 ボトル
- 3 空気吸入管
- 4 導管
- 5 ガラスフィルタ
- 6 測定部
- 7 コンピュータ
- 8 生理食塩水
- 9 吸水性樹脂
- 60 円筒
- 61 ナイロンメッシュ
- 62 重り

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】保水量、加圧下での吸水量が高く、吸水速度が早く、かつ溶解分が少ない衛生材料に好適に使用できる吸水性樹脂の製造方法を提供すること。

【解決手段】水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造するに際し、逆相懸濁重合を2段以上の多段で行う吸水性樹脂の製造方法であって、2段目以降の少なくとも1つの段階においてリン化合物を添加して重合反応を行うことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

【選択図】なし

特願 2003-430675

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号 [000195661]

1. 変更年月日	1990年 8月21日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
氏 名	住友精化株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019022

International filing date: 20 December 2004 (20.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-430675
Filing date: 25 December 2003 (25.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.